



美国·消费品安全委员会·实验室科学理事会·化学分部

马里兰州 Gaithersburg 城 Darnestown 路 10901 号, 邮编: 20878

[技术翻译: piery2006 校对: 林雪霞]

测定儿童金属首饰中铅(Pb)含量及其萃取率的标准作业程序

2005年2月3日

本文件提供了美国消费品安全委员会 (CPSC) 测试实验室 (LSC) 分析儿童金属首饰使用的两种测试方法的详查信息。第一种方法用来测定首饰或其零件中的总铅含量。它被使用作为筛选测试, 为了应付 2005 年 2 月 3 日执法办公室颁布的《过渡实行政策》。第二种方法是一种酸萃取测试, 它用来量化首饰中可迁移铅的量。由于吞食, 铅从首饰中迁移, 会造成人体被暴露。

这些方法的目的是为对 LSC 评估对人类的潜在暴露铅的萃取率所使用的方法感兴趣的各方提供相关信息。其它实验室在作此类评估时没有要求按照这些方法。然而, 其它实验室应考虑使用这些程序, 确保它们的测试结果满足 CPSC 符合执法办公室颁布的《过渡实行政策》的目的。

CPSC 工作人员认为这些测试方法能够满足测定儿童金属首饰的要求。相应地, 它们会代替之前所使用的方法。

定义:

1. 样品—由 CPSC 现场人员收集并被提交给 LSC 用于分析的一个包装完整的产品。样品一般是由一个产品上的单个或多个相同单元组成。样品上会盖有官方印章, 内容包括样品编号、检验人员姓名及包装被盖章的日期。如果一个样品上有多个物体时, 其中每个物体以样品的编号加次级编号识别。例如: 一个样品可能会包含单个或多个物体如一项链、环、镯子等。
2. 物体—整个样品上的一个单独的次级单元。例如: 项链、环、镯子可提交用于铅测试。理想地, 样品只含有相同的物体, 而不是数个不同物体的混合物, 例如: 镯子是一个物体, 它可以被分解成珠子、钩子、悬饰等零部件, 每个零部件应单独分析。
3. 仪器检出限(IDL)—试剂空白 10 次重复测量的 3 倍标准差。铅的 IDL 为 0.01 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。
4. 方法检测限(MDL)—试剂空白加上 2~3 倍 IDL。进行 7 次重复测量。按照下述方法计算 MDL。MDL = $t \times S$, $t = 3.14$ (7 次重复测量的置信区间为 99%), $S =$ 标准差。计算出 Pb 的 MDL 为 0.01 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。
5. 实验室试剂空白(LRB)—某种铅测试所使用的萃取或消解媒质。LRB 数据用来评估是否存在实验室环境的污染。
6. 校正空白—去离子水加入硝酸酸化 (3 ml 浓硝酸加入去离子水稀释到 100 ml)。
7. 储备标准溶液—1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的 Pb 标液, 从知名公司购买, 用来配制校正标准溶液。有效期过后将它替换掉。
8. 校正标准溶液—3%的硝酸溶液中, 含有浓度为 1, 5, 10, 25ppm 的铅, 用于高浓度的铅萃取溶液或消解溶液。含有 0.1, 0.25, 0.5 和 1 ppm 铅的硝酸溶液用于低浓度的铅萃取溶液或消解溶液。校正标准溶液应当每周配制。
9. 实验室性能检验溶液 (LPC)—用来评估仪器系统性能的稳定性的铅的溶液。一般使用一种校正标准溶液。
10. 质控样品(QCS)—用来评估仪器系统性能的一种含铅溶液。QCS 与储备标准溶液的来自两家不同的标准品供应商。
11. 实验室空白加标—向实验室空白内加入已知浓度的铅。实验室空白加标按照样品完全相同的方法萃取和分析, 目的是确定方法性能是否处于可接受的管控范围内。

材料及试剂：制样和分析所使用的材料如下—

1. 硝酸，痕量金属级
2. 盐酸，痕量金属级
3. 50 ml 玻璃烧杯
4. 大玻璃烧杯或锥形瓶，能够装下单个首饰物品重量 50 倍的萃取溶液
5. 水浴/振荡水浴
6. 加热板
7. 无铅绝缘线
8. 金属剪钳
9. 封口膜
10. 蒸馏水

I. 总铅分析的筛选测试

每一个单独的（不同的）零部件应分析总铅含量。总铅分析步骤如下，它以加拿大产品安全局方法 C-02.4 为基础：

1. 如果儿童金属首饰上涂有油漆或类似表面涂层（它可能含有铅），应当将油漆从基材上刮下并分析铅含量，方法依照 AOAC 974.02 “测定油漆中的铅”。注意尽量不要将基材刮下。
2. 称取 30-50 mg 儿童金属首饰的碎片，放入一标示好的 50 ml 烧杯中。儿童金属首饰物体一般重量达到数克。使用金属剪钳从物品上剪取一份试样（没有油漆和类似表面涂层）。样品被剪成碎片或研磨以提高溶解的速率。如果有使用粉碎设备，每次使用后必须彻底清洗，防止交叉污染。记录实际称样重量，准确至 0.1 mg。
3. 向每个烧杯中加入 8 ml 浓硝酸并在加热板上加热蒸发至约 3 ml。
4. 冷却后，加入 2 ml 浓盐酸并搅拌。
5. 用蒸馏水稀释，冲洗烧杯内壁，获得 20 ml 溶液。
6. 加热溶液并用搅拌器轻微搅拌或在水浴中振荡至少 4 小时。
7. 定量转移到 50 ml 容量瓶内并用蒸馏水稀释到 50 ml。
8. 稀释样品使铅的分析结果处于仪器的校正范围内。一般 1：50 倍稀释就足够。
9. 采用 ICP 光谱仪测定稀释样品中的铅浓度。需要用到高浓度铅校正曲线。分析程序以 ASTM E 1613 中的方法为基础。（备注：方法 C-02.4 描述一种使用原子吸收光谱法的替代方法）。

II. 酸萃取测试

酸萃取是模拟金属被吞食到消化系统中，人体被暴露于金属中的测试。分析一般是对整个物体或零件进行的。酸萃取的具体步骤如下，它是方法 ASTM C927, C738, D5517 和 F963 为基础的。

1. 使用绝缘线将儿童金属首饰的物体吊在烧瓶或烧杯中，物体不能接触烧瓶/烧杯的底部或边缘，但要完全浸入酸中。
2. 加入 0.07mol/l 的盐酸溶液覆盖住首饰物体。所加入酸的量等于首饰物体重量的 50 倍。记录所加入酸的体积，确保首饰完全浸入盐酸中。
3. 在 37°C 的振荡水浴中，萃取 1 小时。
4. 1 小时萃取过后，将所有的酸萃取溶液倒出，保留一份做分析，重新加酸萃取。第二次在 37°C 的振荡水浴中萃取 2 小时。
5. 2 小时萃取过后，将所有的酸萃取溶液倒出，保留一份做分析，重新加酸萃取。第三次在 37°C 的振荡水浴中萃取 3 小时。
6. 3 小时萃取过后，将所有的酸萃取溶液倒出，保留一份做分析。产品总共被萃取 6 小时（1+2+3=6）
7. 将三种萃取溶液采用 ICP 单独分析 Pb 含量。一般需要使用高浓度的铅标准曲线。分析程序是以 ASTM E 1613

中的方法为基础的。

ICP 操作程序和质量控制措施

分析

1. 每月进行波长校正。此步骤可在点亮等离子体之前进行。使用内部汞灯来进行波长校正。
2. 点亮等离子体。按照下列参数设定条件。这些是仪器制造商建议的参数。
 - a. 入射功率 1150w
 - b. 辅助气流量 1l/min
 - c. 雾化气流 30.06 psi
 - d. 泵的速率 100 rpm
 - e. 冲洗时间 10 秒
3. 分析之前使仪器达到热稳定。在进行 Pb 峰搜索之前需至少工作 30 分钟。
4. 打开铅分析方法。高浓度的铅打开测量高浓度的铅的方法；低浓度的铅打开测定低浓度铅的方法。
5. 在分析方法中选择下列元素和波长：
 - a. Pb 220.353
6. 使用浓度为 5 ppm 铅进行峰搜索，确保最佳设定。
7. 使用校正空白和校正标准溶液进行校正。分析时，校正至少一天进行一次，或每次开机校正一次。校正标准溶液分析结果与真实值相差不超过±5%。如果不在此范围内，有必要进行重新校正。
8. 校正之后立即分析质控样品，铅分析值与期望值相差不超过±10%。如果不在此范围内，需要重新校正。
9. 每 10 个样品或每次样品分析结束，在质控样品分析之后，分析 LPC。铅分析值与期望值相差不超过±5%。如果不在此范围内，需重新分析 LPC。如果铅分析值仍处于范围外，重新校正仪器。所有在上次可允收 LPC 分析之后的样品需重新分析。
10. 每批样品至少分析一个试剂空白。如果铅值超过 MDL 的 3 倍，可能是由于存在实验室或试剂污染。污染源应查明，并在可以进行下次分析之前将问题解决。两种铅测试的实验室试剂空白如下：
 - a. 总铅分析—8 ml 浓硝酸倒入 50 ml 的烧杯中，连同样品烧杯一起放在加热板上加热。直到浓缩至 3 ml，接着加入 2 ml 浓盐酸，冷却后加入去离子水稀释到 50 ml。
 - b. 酸—0.7 mol/l 的盐酸溶液
11. 每批样品至少分析一个实验室空白加标。空白加标为一份实验室试剂空白添加已知浓度的 Pb 储备溶液。配制空白加标时要使 Pb 期望结果处于校正曲线范围内。分析物回收率与期望值相差不超过±20%。如果回收率不在此范围内，问题的根源应予以查明，并在可以开始下一次分析之前将问题解决。
12. 如果铅分析值超过高浓度校正标准溶液浓度的 1.5 倍，需将样品溶液稀释之后重新分析。

计算和报告结果

铅测试结果按照下列方法进行计算并报告：

1. 总铅浓度： $\%Pb (wt/wt) = 0.10cd/w$
 - a. c 为检测到的 Pb 浓度 (单位 $\mu g/ml$)
 - b. d 为稀释因子 (单位 ml)
 - c. w 为消解的试样重量 (单位 mg)
2. 酸萃取测试—每个萃取阶段的结果 (1 小时, 2 小时, 3 小时萃取) 应单独记录：

萃取的 Pb (μg) = cd

- a. c 为检测到的 Pb 浓度 (单位 ppm)
- b. d 为稀释因子 (单位 ml)

应称量首饰物体的总重量（单位：g）。

举例：

表 1：总铅分析

	(c)	(d)		(w)	
物体	Pb 浓度(ppm)	稀释因子 (ml)	总 Pb 重量 (μg)	样品重量 (mg)	Pb(%)
悬饰 1	20	1000	20, 000	50	40

表 2：酸萃取分析

		(c)	(d)	
物体	萃取时间 (小时)	Pb 浓度 ppm (测量值并扣除空白)	稀释因子	总 Pb 重量 (μg)
金属环 1	1	2.0	40	80
	2	1.5	40	60
	3	1.0	40	40
总量				180